

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-072621

(43)Date of publication of application : 14.04.1986

(51)Int.Cl.

C01B 33/28
B01J 29/28

(21)Application number : 59-193466

(71)Applicant : TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 14.09.1984

(72)Inventor : TAGAYA NORIAKI
MAEJIMA TSUGIO
HASHIMOTO TAKAO
SAKURADA SATOSHI

(54) MOLDED ARTICLE OF BINDERLESS ZEOLITE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled molded article useful as a catalyst, etc., having improved crystallizability, activity, strength, etc., by blending specific ferrierite powder with aluminosilicate gel, molding the blend into a solid substance, and subjecting it to hydrothermal reaction.

CONSTITUTION: 20W80wt% ferrierite powder produced from an aqueous reaction mixture comprising a silica source alumina source, alkali source, water, etc., having 0.1W10 μ m crystal particle diameters, is blended with 80W20wt% aluminosilicate having 2W10wt% alumina content, 65W95wt% water content (dry base), and an alkali content adjusted to a given amount, molded to give pellets having high strength, which are air-dried, heated at 50W200° C, optionally calcined at 400W700° C, and subjected to hydrothermal reaction, to give the titled molded article having 1,000W15,000 μ m; average pore radius and 0.2W1.0cc/g pore volume, wherein $\geq 25\%$ pore volume is contained in the range of the average pore radius $\pm 20\%$ at 75W75,000 μ m; pore radius (mercury pressurizing method).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭61-72621

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)4月14日
 C 01 B 33/28 C-7918-4G
 B 01 J 29/28 7059-4G
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑯ 発明の名称 バインダーレスゼオライト成型物及びその製造方法

⑰ 特 願 昭59-193466
 ⑱ 出 願 昭59(1984)9月14日

⑲ 発 明 者 多 賀 谷 宜 秋 川越市大字笠幡2735番地の4
 ⑲ 発 明 者 前 島 次 男 埼玉県入間郡鶴ヶ島町大字脚折1428番地の34
 ⑲ 発 明 者 橋 本 孝 雄 埼玉県入間郡大井町大字亀久保1902番地の5
 ⑲ 発 明 者 桜 田 智 浦和市大字大牧1502番地の5
 ⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 滝田 清輝

明 細 書

1. 発明の名称

バインダーレスゼオライト成型物及びその製造方法。

2. 特許請求の範囲

1) 実質的にフェリエライトのみからなるペレット型、異形型又は中空型に成型されたバインダーレスゼオライトであって、水銀圧入法により求めた細孔半径が75~75,000Åであって、細孔容積の25%以上が該半径の平均細孔半径の±20%の範囲に含まれ、且つ平均細孔半径が1,000~15,000Å、細孔容積が0.2~1.0cc/gであることを特徴とするバインダーレスゼオライト成型物。

2) 粒径分布が約0.1~約10μmのフェリエライト粉末20~80重量%と、アルミナ含有量が2~10重量%のアルミノシリケートゲル80~20重量%を混練し成型した固体を水熱処理することを特徴とする、実質的にフェリエライトのみからなるバインダーレスゼオライト成型物の製

造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は結晶性アルミノ珪酸塩に関する。更に詳しくは、本発明は実質的にバインダーを含有しない、バインダーレスフェリエライト成型物及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

結晶性アルミノ珪酸塩は、一般に結晶性ゼオライトとして知られ、天然産及び合成品共にその結晶構造は、珪素(Si)を中心として形成される4個の酸素原子が頂点に配位したSiO₄四面体と、珪素の代わりにアルミニウム(Al)が置換したAlO₄四面体の三次元骨格を基本とした構造を有する、アルミノ珪酸塩水和物である。

SiO₄四面体とAlO₄四面体は、4、5、6、8、10又は12個連結して形成される4員環、5員環、6員環、8員環、10員環又は12員環と、これらの4、5、6、8、10及び12員環が各々重なった二重環が基本単位となり、こ

れらが連結して結晶性アルミノ珪酸塩の骨格構造が決定されることは知られている。

これらの連結方式により決定される骨格構造の内部には、特定の空洞が存在し、空洞構造の入口は、6、8、10、及び12員環からなる開孔部を形成している。形成された開孔部は、孔径が均一であり、特定の大きさ以下の分子のみを吸着し、大きな分子は空洞内に入れないために吸着されない。このような結晶性アルミノ珪酸塩は、その作用から「分子篩」として知られており、種々の化学プロセスにおいて、吸着剤、化学反应用の触媒或いは触媒担体として利用されている。

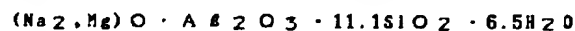
ゼオライトには、種々の結晶構造、化学組成を持つものが知られており、その違いにより吸着特性、触媒特性、イオン交換特性などの物性が異なり、夫々異なるゼオライト名がつけられている。ゼオライトは、天然にも存在し、現在では天然に存在するゼオライトを合成によっても得ることができる。

又、天然に存在しないゼオライトでも合成され

るようになった。

天然のゼオライトには、モルデナイト、フェリエライト、オフレタイト、エリオナイト、クリノプチロライト、チャバサイト等があり、合成ゼオライトには、A、X、Y、Z X-4、Z S M-5、T S Z等多数のものが知られているが、これらは総て粉末X線回折図で区別することができる。

本発明にかかるフェリエライト型ゼオライトは天然にも存在し、その典型的な組成は、



で表される。その結晶構造は5員酸素環の骨格構成単位からなり、4、3×5、5Åの大きさの10員酸素環から成る細孔と3、4×4、8Åの8員酸素環から成る細孔を持つことで特徴づけられる。

フェリエライト型ゼオライトを合成する方法は、下記のようにこれまで種々提案されている。しかし、これらの方法は一長一短を有し、工業的に満足しうる方法は未だ開発されていないのが実情である。例えば、まず、

(1) C. L. Kibby氏等が提案している方法においては、有機窒素含有陽イオンとしてテトラメチルアンモニウムを使用し、結晶化に約300℃以上の高温を必要とし、このため高温高压型の反応容器の使用を余儀なくされる。(Journal of Catalysis vol. 35, 256~272頁(1974))

(2) 又、特開昭51-106,700号公報に開示された方法は、合成は比較的低い温度で実施しうるものの、特別な処方により原料であるシリカ-アルミナを調製しなければならず、更に反応系にカリウムイオンの存在が必須である。又、触媒剤として有機又は無機多塩基酸のナトリウム及び/又はカリウム塩等の触媒剤の添加をも必須条件とするものである。

(3) 特開昭50-127,898号公報及び特開昭55-85,415号公報に開示された方法は、N-メチルピリジンヒドロキシドとピペリジン及び/又はアルキル置換ピペリジンを有機触媒剤として用いることを必須条件とするものであ

る。

(4) 特開昭53-144,500号公報に開示されている方法は、ブタンジアミン又はこれから誘導された有機窒素含有陽イオンを用いた、いわゆるZ S M-35と称されるフェリエライト型ゼオライトを合成する方法である。

(5) 特開昭59-69419号公報において、粒状無定形アルミノ珪酸塩均一化合物から、有機又は無機の触媒剤を全く使用することなく、フェリエライトを製造する方法が開示されている。

しかしながら、これらすべて、粉末状のゼオライトを製造する方法であり、本発明に係る実質的にフェリエライトからなるバインダーレスゼオライトはみあたらない。

一般に、ゼオライト触媒を工業的に使用する場合、例えば気体及び液体供給原料の固定床或いは接触分解のような流動床操作に使用される場合には、ある種の形状を付与した粒子、例えばペレット型粒子、小球形粒子で供給する。この場合、気相反応は一般に大きな空間速度で行われ、又、重

質油の液相反応では触媒表面からの拡散が限定されるために、殆ど触媒粒子の外表面のみが利用される(米国特許第3,966,644号においてこの拡散限度は約1/120インチであることが示されている)ことから、活性を有するゼオライト触媒表面の面積をできるだけ大きくすることが望まれる。このことは、触媒粒子を球状とした場合、その直径を小さくすることにより改善されるが、他方触媒粒子の強度が減少し触媒粒子の破壊が生ずるために、この方法によって触媒性能を高めることには限度がある。又、ゼオライト結晶粉末の粒子径を小さくすることによっても改善されるが、他方、ゼオライト結晶粉末のみから成る成形触媒粒子では、工業的使用に耐え得る十分な強度を保持し得ない欠点がある。従って、従来、ゼオライト触媒を工業的に使用する場合には、粉体ゼオライトを適当なバインダーを用いて、例えばペレット型に成型していた。

しかしながらこの方法によれば、使用するゼオライトの利用率が低下するために反応物質の空間

速度を低下させることが余儀なくされる等、生産性の低下が避けられないだけでなく、バインダー中に含まれるアルカリ又はアルカリ土類金属等がゼオライト中に移動する結果、ゼオライトが被毒されやすいという欠点を有していた。又、このようなペレット型触媒の製造方法はゼオライトと非晶質のバインダーを圧縮成型するものであるので、ゼオライトの結晶間に存在する所謂二次細孔の中に非晶質のバインダーが入り込むために、物理的強度は増加するものの二次細孔の量も分布も制御することはできなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

二次細孔は、主として非晶質粉末或いは結晶粉末を成型した場合の粒子と粒子の間に生ずるものであるから、ペレットの強度を減ずることなくこの細孔を生かすことができれば、反応物が容易に結晶から結晶へ移動できるばかりでなく、触媒活性を有する結晶表面の面積を実質的に増加せしめるためにペレットの触媒活性を改善することができる。

本発明者らは、特願昭58-3972号(昭和58年3月9日出願)においてこれらの問題点を解決し、二次細孔を生かし、触媒活性に優れた特異の形状のバインダーレス触媒体及びその製造方法を提供した。

しかしながら、天然に存在する結晶性アルミノ珪酸塩と、実質的に同一の構造を有するバインダーレスゼオライトを製造することができるか否かについては明らかにされていない。天然に存在する結晶性アルミノ珪酸塩を原料とすることができれば、原料の供給の観点から有利な場合もある。本発明者等はいかかる観点から鋭意検討の結果、天然に存在するフェリエライトと同一の構造を有する原料粉体を使用した場合には、実質的にフェリエライトのみからなるバインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩を製造することができることを見出し本発明に到達した。

従って、本発明の第1の目的は、二次細孔として特異な細孔構造を有する、実質的に天然に存在する結晶性アルミノ珪酸塩のみからなるバインダ

ーレス結晶性アルミノ珪酸塩を提供することである。

本発明の第2の目的は、天然に存在する結晶性アルミノ珪酸塩を使用したバインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩を製造する方法を提供することである。

(問題を解決するための手段)

上記の諸目的は、実質的にフェリエライトのみからなるペレット型、異形型又は中空型に成型されたバインダーレスゼオライトであって、水銀圧入法により求めた細孔半径が75~75,000Å、細孔容積の25%以上が該半径の平均細孔半径の±20%の範囲に含まれ、且つ平均細孔半径が1,000~15,000Å、細孔容積が0.2~1.0cc/gであることを特徴とするバインダーレスゼオライト及びその製造方法を提供することにより達成された。

(発明の開示)

本発明にかかる実質的に結晶性アルミノ珪酸塩のみからなるバインダーレスゼオライト触媒には、前

述のバインダーレスゼオライト触媒も含まれるが、特に本発明のバインダーレスゼオライト触媒は、水銀圧入法により測定した全細孔容積が 0.2 cc/g 以上であり、平均細孔半径が $1.000 \sim 1.5000 \text{ \AA}$ であって、細孔容積の25%以上が該平均細孔径の $\pm 20\%$ の範囲に含まれ、比較的小さな結晶粒子で構成される実質的にフェリエライトのX線回折図形を与えることを特徴とする。

一般に、成型体の強度は構成する粒子の大きさ、充填構造、粒子の配位数、粒子の形状等によって変化し、更に形成された細孔容積や細孔半径により変化する。特に、成型ゼオライト触媒は色々な形状を有する結晶粒子の集合体で、細孔構造は所謂二元細孔構造で結晶粒子そのものが持つマイクロ孔と結晶粒子間に形成されるマクロ孔とで構成される。しかし、このような結晶粒子同志では通常の場合、殆ど結合力を有せず、なんらかのバインダーを用いて成型し、ペレットの強度を付与している。

以上のことから、本発明における実質的に結晶

性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトが、マクロ孔が数千 \AA にシャープな分布を有し、且つ細孔容積 $(75 \sim 75000 \text{ \AA})$ が比較的多いにもかかわらず、実用に耐え得る程度の強度を持ち得ることは実に驚くべきことである。

本発明に係るバインダーレスゼオライト触媒の製造工程の概要は次の如く、

①原料粉体を製造する工程

②バインダー用のアルミノシリケートゲルを製造する工程

③原料粉体とバインダーを混練し成型する工程

④成型物を乾燥又は焼成する工程

⑤成形物を水熱処理する工程

等々の工程を包含する。

バインダーレスゼオライトの細孔構造は、ゼオライトの結晶粒子そのものがもつ固有な細孔（マイクロ孔）と、結晶粒子間に生じるマクロ孔とにより構成される、いわゆる二元細孔構造である。

従来のバインダーを用いたペレット型ゼオライ

ト触媒も二元細孔構造となるが、粉末ゼオライトと非晶質のバインダーを圧縮し成型するものであるので、ゼオライトの結晶間に存在する、いわゆる二次細孔の中に非晶質のバインダーが入り込んだ状態になり、バインダーの比率が増加するにつれて、二次細孔の分布巾が広がる傾向にある。

一方、本発明にかかるバインダーレスゼオライトは、粉末ゼオライトと非晶質のバインダーを混練・成型した後、さらに水熱処理し、非晶質のバインダーを結晶化させるために、結晶化後の二次細孔はバインダーの多少にかかわらず、結晶粒子間に生じる特有のシャープな細孔分布を有することになる。

このことは、バインダーレスゼオライトの二次細孔、つまりマクロ孔の大きさや分布が、バインダーレスゼオライトを構成する結晶粒子、粒子の大きさ、或いはバインダーの結晶成長程度に強く影響を受けることを意味している。

即ち、原料粉末の粒子径とバインダーの組成比を調整することにより、二次細孔の大きさや分布

を制御することができ、実用的な使用に耐え得る性能、例えば、破壊強度を考慮に入れた場合、平均細孔半径及び細孔容積は重要な要素である。

本発明にかかる実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレス結晶性アルミノ珪酸塩

（本明細書においては、以下バインダーレスゼオライトとする）には、前述のバインダーレスゼオライトも含まれるが、本発明においては、水銀圧入法により測定した全細孔容積が $0.2 \text{ ml/g} \sim 1.0 \text{ ml/g}$ の範囲、好ましくは $0.25 \text{ ml/g} \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、更に好ましくは $0.3 \text{ ml/g} \sim 0.8 \text{ ml/g}$ の範囲であることが好ましい。又、平均細孔半径については、 $1.000 \sim 15.000 \text{ \AA}$ の範囲、好ましくは $1.100 \sim 10.000 \text{ \AA}$ 、更に好ましくは $1.200 \sim 8.000 \text{ \AA}$ であり、細孔容積の25%以上が平均細孔半径の $\pm 20\%$ の範囲に含まれることが好ましい。

一般に、成型体の強度は、構成する粒子の大きさ、充填構造、粒子の配位数、粒子の形状などに

よって変化し、更に形成された細孔容積や細孔半径により変化する。

特に、細孔半径と破壊強度の一般的な概念は、細孔半径が大きくなるにつれて強度は低下傾向を示し、更にある大きさ以上になると急激に弱くなるということである。具体例としては、アルミナ担体の細孔半径と強度の関係において、この時の細孔半径が約700Åという報告〔(D.A. Abbocho, Kinetika i Kataliz., Vol VII No. 5, 859-864 (1966))〕がある。

しかるに、本発明における実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトは、マクロ孔が数千人にシャープな分布を有し、かつ細孔容積が比較的多いにもかかわらず、実用に耐え得る強度を持ち得ることは、驚くべき事実である。

何故、実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトが実用に耐えうる強度を持ち得るのかについては、明らかにされていないが、ペレットの表面及び断面の顕微鏡写真の観察

からは、比較的小さな結晶粒子の集合体であったり、比較的結晶粒子の大きな集合体であったりすることは判明している。

そして、比較的小さな結晶粒子で構成されているペレットの強度は強く、比較的大きな結晶粒子で構成されているペレットの強度は弱い傾向を示す。

以上のことから、原料粉末の形状や大きさが、強度に影響を与えており、なんらかの架橋作用が働いていると推察される。

本発明においては、実質的に粒径分布がコントロールされた原料粉末（例えば、結晶粒径が約0.1～約10μmのフェリエライト）20～80重量%とアルミナ含有量が2～10重量%のアルミノシリケートゲル80～20重量%を混練して成型した固体を水熱処理することにより、上記細孔構造を有する実質的にフェリエライトからなるバインダーレスゼオライトを製造することができる。

本発明におけるバインダーレスゼオライト触媒

の製造工程の概要を示すと次の如くである。

①原料粉末を製造する工程

②バインダー用のアルミノシリケートゲルを製造する工程

③原料粉末とバインダーを混練し成型する工程

④成型物を乾燥又は焼成する工程

⑤成型物を水熱処理する工程

以下この製造工程に従って更に詳述する。

本発明において使用する原料粉末とは、予め準備されたフェリエライトを意味する。このフェリエライトは、未焼成の合成されたままのもので十分であるが、有機鉱化剤を使用した場合等には、熱水処理或いは焼成処理を行ってから使用することもできる。

以下余白

次に、本発明で使用する原料粉末としてのフェリエライトの製造方法について説明する。

本発明で使用するもののできるフェリエライトは前記した公知の方法により製造することができるが、好ましくはシリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水及び必要に応じて有機或いは無機の鉱化剤を含有する水性反応混合物から製造される。その組成は酸化物のモル比で表すと次の如くである。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	15～50
$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	0.01～0.25
$\text{TMA}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	0.001～0.10
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	5～150

上式において、 Na_2O は遊離の Na_2O であり、一般に水酸化物及びゼオライト合成において効果を示すような極弱酸塩、例えばアルミン酸塩、珪酸塩等の形態であり、この「遊離の Na_2O 」は、硫酸アルミニウム、硫酸、塩酸又は硝酸等の添加により調節することができる。又、TMAは、テトラメチルアンモニウムを意味する。

本発明において使用するアルミノシリケートゲ

ルは、上記フェリエライト結晶性アルミノ珪酸塩の前駆体である水性反応混合物を、一定時間熟成後、濾別し、アルミノシリケートゲルまたは成型体が結晶化するのに可能であり、かつ過度の結晶化が起こらないような組成範囲になるまで洗浄した後、十分水切りを行ない、含水率（乾燥基準）を約65重量%から約95重量%にし、混練時に、特に水分の添加を必要としないように調整するのが好ましい。

上記アルミノシリケートゲルを製造するための水性反応混合物の好ましい組成は、酸化物のモル比で表すと

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 1.2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$10 \sim 50$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$0.01 \sim 0.20$
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$5 \sim 150$

であり、好ましくは

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	≥ 1.5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$15 \sim 40$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$0.02 \sim 0.15$

きるが攪拌及び後処理等ゲルの取り扱い上問題がなければ添加しない方が好ましいこともある。

本発明において、比較的小さな結晶粒子で構成され且つ高強度のバインダーレスゼオライトを製造するためのバインダーとして使用するアルミノシリケートゲル（乾燥基準）の組成は酸化物のモル比で表すと

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.2 \sim 7.0$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$10 \sim 50$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$0.02 \sim 0.15$

が好ましく、更に好ましくは

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.5 \sim 4.0$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$15 \sim 40$
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$0.03 \sim 0.12$

である。

本発明において、上記の如く製造された原料粉末及びアルミノシリケートゲルを混練してペレットに成型するに際し、あらかじめ準備された原料粉末を20～80重量%と、あらかじめ組成を調整したアルミノシリケートゲル80～20重量%

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

10～130

である。ここで、 Na_2O は前述の場合と同様である。

バインダー中のアルカリ量は、バインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。

つまり、アルカリ量が少ない場合は、結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりすることがあり、またアルカリ量が多い場合は、過度の結晶成長により大結晶を生成したり、他の好ましくない結晶相が生成したり、或いは粉化などの原因となることがあるので、特定の組成範囲にするのが好ましい。

バインダーとしてのもう一つの重要な要素は、成型されたペレットの強度付与であるが、これは、アルミノシリケートゲルの粘着性、成型性あるいは乾燥収縮力といったものに強く影響されるので、アルミノシリケートゲルの調整時には、分散性の良いコロイド状粒子にすることが好ましい。

本発明においては、必要に応じてアルカリ金属の中性塩を沈澱助剤として少量添加することがで

とを混練して成型することにより、強度の強いペレットが得られ、これを水熱処理することにより、結晶粒子間に生ずる独特な2次細孔を有し、かつ実用に十分耐えうる強度を保持した、実質的に結晶質アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライト触媒が得られる。

上記原料粉末の混合割合が約20重量%より少ない場合、ペレットの強度は強くなる傾向にあるが、乾燥または焼成によりペレットの収縮、それに伴うクラックの発生など、安定した物性のものが得られにくいことがあり、又、原料粉末の混合割合が約80重量%より多い場合十分なペレット強度を得られないことがあり、再現性良く製造するためには、上記混合割合にすることが好ましい。

また、原料粉末の粒径が比較的小さい場合には、強度の強いペレットが得られる傾向にあり、しかも水熱処理後も、強度が維持されることが多く好ましい。一方、原料粉末の粒径が比較的大きい場合には、ペレットの強度そのものは、上記のものとあまり変わらないが、水熱処理を行うことによ

り、強度が低下する傾向にあり好ましくない。

なお、あらかじめ準備された原料粉末とバインダーとして使用されるアルミノシリケートゲルの組成は、それぞれ異なったものを使用してもよいが、略同一にするのが、特に触媒性能の良好なバインダーレスゼオライトを得ることができて好ましい。

上記、混練したものを成型するに際し、成型助剤を使用することができる。成型助剤としては、通常の押し出し成型に用いられる公知のもので、後処理で焼失する有機系のものが好ましい。しかしながら、ペレットの最終的な強度を考えた場合には、成型助剤の添加は必要最少限とするか、あるいは添加しない方が好ましい。

なお、アルミノシリケートゲルのアルカリ量に過不足がある場合、混練前あるいは混練中に所定の値に調整するのが好ましい。

成型されたペレットは、できるだけ乾燥収縮等で歪みがこないような条件、例えば風乾を充分行った後、50～200℃、好ましくは100～1

50℃で加熱する。もし、乾燥によりペレットの強度が十分であれば焼成の必要はないが、十分でない場合や成型助剤を使用した場合には、400～700℃、好ましくは450～600℃で焼成するのが好ましい。乾燥状態及び焼成後でも水熱処理することによりバインダーレスゼオライトを製造することができる。

成型体のアルカリ量は、本発明におけるバインダーレスゼオライトを製造するための重要な要素である。即ち、アルカリ量が少ない場合、結晶化に長時間を要したり、非晶質のままであったりする。又、結晶化させるためにアルカリ不足分を外部から添加することができるが、この場合成型体の表面からの結晶化が起こりやすく、成型体の結晶化が均一に進行しないため粉化の原因になったり、更には成型体の強度低下に繋がるので好ましくない。

一方、アルカリ量が過度に多い場合、結晶化に要する時間は短縮されるが、大きな結晶粒子に成長したりすることがあり、成型体の強度を弱めた

り、又、他の結晶相が生成したりして好ましくない。

本発明において、水熱反応に用いる固体の形状は、特に限定されるものではないが、成型のしやすさ、或いは触媒として使用する場合の使用効率の点から、特にペレット型、異形型 (Polylobal)、中空円筒型 (hollow tube) であることが好ましく、大きさとしては、取扱の上から、外径1.5mm程度のものが好ましい。

本発明の水熱反応は、特開昭58-45111号に開示した方法によって行うことができる。

結晶化のための条件は、結晶が生成するまで結晶化温度に加熱維持することで、特に限定されないが、例えば、温度約120℃～230℃であり、時間は約10時間～約10日間である。

好ましい結晶化の条件は、乾燥又は焼成したペレットの組成比及び水溶液とペレットの重量比などに依存するが、温度が高い程時間が短く、温度が低い程長い時間を要するのが一般的である。

しかしながら、過度に低い温度或いは過度に高

い温度では、非晶質になったり望まざる結晶を生成したりするので好ましくない。ペレットを水熱処理する際、特に攪拌の必要はないが、少なくとも系全体の均質な伝熱を図る上で攪拌するのが好ましい。

又、使用する水溶液は、ペレット自体があらかじめ結晶化可能な組成比に調整されている場合には、水のみでもよいが、結晶化の速度を早めたり時間を短縮するために酸化する剤を使用しても良い。特に、この選択は結晶粒子の成長程度、更にはこれが及ぼす物性、あるいは触媒性能の面から決めるのが好ましい。

ペレットは、水又は水溶液と共に密閉容器、例えば鉄製、ステンレス製あるいはテフロンで内張りしたオートクレーブに入れて自己圧のもとで結晶化させる。

このようにして得られた実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトは、水洗し、乾燥したままで後処理を行うことができるが、必要に応じて焼成することがある。

乾燥は、50～250℃で好ましくは100～200℃で、10分以上好ましくは30分～48時間行われる。焼成は300～700℃で10分以上好ましくは400～600℃で30分から24時間行われる。

本発明で行う水熱処理の結果、バインダーは結晶化して、2次細孔の分布は極めてシャープである。本発明において制御する2次細孔の半径を測定する方法は必ずしも確立しているものではないが、その平均の半径は、所謂水銀圧入法によって推定することが出来る。本発明においては、この水銀圧入法で得られる全細孔容積の1/2の細孔容積累積値を示す半径を、平均細孔半径と定義するが、この細孔半径の大きさは実質的な触媒表面積に関係するばかりでなく、反応する分子及び生成した分子の拡散速度にも影響すること等、触媒活性の観点から重要である。

本発明に使用される原料粉末粒子の形状や大きさ、及び本発明によって製造したバインダーレスゼオライトの構成粒子の形状や大きさは、顕微鏡

観察によって測定する。

本発明においては、原料粉末あるいは結晶粒子の大きさは、(短軸の長さ)×(長軸の長さ)をもって表示する。

原料粉末及び結晶粒子の短軸は、短軸にあたる部分の断面が、円状または、楕円状の場合は、その長軸にあたる部分を測定し、又、その断面が、角状の場合は、長辺にあたる部分を測定した。

原料粉末及び結晶粒子の長軸は、長軸にあたる部分の断面の最長径または最長辺を測定した。

以上、原料粉末及び結晶粒子の形態を判断できるように少なくとも100個の、通常は200～300個の顕微鏡観察を行うことができる。

本発明の方法によって得られた実質的に結晶性アルミノ珪酸塩からなるバインダーレスゼオライトのペレットは、その利用目的により、更にいくつかの処理を受けるが粉末と異なりその後の洗浄、水素型への変換、活性金属種のイオン交換操作等において極めて取り扱いが容易になる。

触媒として利用する場合には、アンモニウムイ

オン、水素イオン、あるいは2価、3価金属陽イオン、例えば遷移金属イオン、希土類金属イオン等を含む水溶性液でイオン交換し、ゼオライトに固体酸性を付与せしめるのが一般的である。

固体酸性を有する多くの反応、例えば異性化、不均化、アルキル化、脱アルキル化、分解、リフォーミング、重合、水添分解等の反応に対して著しく高い触媒作用を示す。

イオン交換処理後、水洗、乾燥され、その後の使用に先立って焼成される。さらに、イオン交換以外に、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガ、モリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、などの成分を含浸操作により担持することができる。

〈発明の効果〉

本発明によって得られたバインダーレスゼオライトは、全体の結晶性が良好であり、バインダーが結晶化して形成されたフェリエライトと出発原料のフェリエライトとは、顕微鏡写真では区別が

出来ない程一体となったゼオライト構造体を得ることができる。又、2次細孔が一定の条件を満たすように制御されているので、本発明で得られたバインダーレスゼオライトは、実用的強度を十分に有し、又活性に優れているのみならず、活性を維持する能力にも優れており、とくにローバラフィン類炭化水素の選択的分解及び、アルコール類、オレフィン類等のアルキル化剤による芳香族アルキル化反応、或いは芳香族の異性化反応の触媒として優れた性能を有する等、本発明の意義は大きい。

以下、本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

以下余白

実施例1.

300gの純水中に26.0gの硫酸アルミニウム(Al_2O_3 :15.4重量%)を溶解し、これに14.5gの濃硫酸(95重量%)を添加しA液とした。

一方、244.5gの水ガラス(SiO_2 :28.6重量%、 Na_2O :95重量%)に純水50g及びテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(10%溶液)を52.5g添加し、B液とした。

次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液($NaCl$ 70g、純水350g)に添加し、約30分間攪拌した後オート・クレーブに振り込み、昇温し、自己圧において、182℃で36時間加熱維持した。

結晶化終了後固体生成物を濾過分離し純水で洗浄した後、110℃で乾燥した。生成物の一部を分取し粉末X線回折を行ったところ、第1図に示したようにフェリエライト型のゼオライトであった。

これを550℃で3時間焼成した後50gを分

取し、アルミノシリケートゲル362.3g及び水酸化ナトリウム2.3gと共に、ニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmのペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは、硫酸アルミニウム59.8g、95%硫酸36.8g及び純水389.6gの硫酸アルミニウム水溶液と水ガラス(3号水ガラス)561.6g、純水284.0gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム32.4gを純水1112g中に溶解した液に添加し、約30分間攪拌して調製し、濾過し、約7gの純水で洗浄後十分水切りを行った。

このアルミノシリケートゲルの組成比は表-1に示した。

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した後50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム25gと共にオート・クレーブに入れ、180℃で

60時間結晶化を行った。

結晶化操作終了後ペレットを濾別し、純水で洗浄後110℃で乾燥した。一部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にフェリエライトからなるバインダーレスゼオライトであった。

生成物の物性は、表-2に示した通りである。

顕微鏡写真の観察結果、比較的小さな結晶粒子によって構成されており、強度的にも工業的に十分耐え得るものであった。

実施例2.

300gの純水中に19.3gの硫酸アルミニウム(Al_2O_3 :15.4重量%)を溶解し、これに17.5gの濃硫酸(95重量%)を添加しA液とした。

一方、244.5gの水ガラス(SiO_2 :28.6重量%、 Na_2O :95重量%)に純水50g及びテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(10%溶液)を85.0g添加し、B液とした。

表 1			
組成物 (重量%)	実施例1	実施例2	比較例
	86.3 5.19 1.26 フェリエライト 1×2 0.1	88.1 4.14 0.96 フェリエライト 2×3 0.3	90.4 3.49 1.02 フェリエライト 6×10 0.5
(アルミノシリケートゲルの組成比 (モル比))	1.64 27.3 0.06 86.2	1.70 34.1 0.05 86.5	1.70 34.1 0.05 86.5
(成分)	SiO_2 Al_2O_3 Na_2O 主成分 (XRD) ・粒子の大きさ (乾燥×長軸 μm) ・粒子の配向 (μ)	SiO_2 Al_2O_3 Na_2O 主成分 (XRD) ・粒子の大きさ (乾燥×長軸 μm) ・粒子の配向 (μ)	SiO_2 Al_2O_3 Na_2O 主成分 (XRD) ・粒子の大きさ (乾燥×長軸 μm) ・粒子の配向 (μ)
(含水率 (重量%))			

表 2	生成物の物性	実施例1	実施例2	比較例
	全組成 (g/g) (水投入法)	0.491	0.610	0.545
	平均細孔半径 (Å) (水投入法)	2.050	6.850	16.000
	(平均細孔半径 = 20%の細孔容積) / (全細孔容積) × 100%	35.0	25.2	20.5
	結晶粒子の大きさ (乾燥×長軸, μm)	0.8×2	1.5×2.5	7×10
	強度 (kg/3mm) (水投入法)	2.2	1.8	0.2

水284.0gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム27.2gを純水942.8g中に溶解した液に添加し、約30分間攪拌して調製し、透過し、約72の純水で洗浄後十分水切りを行った。

このアルミノシリケートゲルの組成比は表-1に示した。

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した後50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム25gと共にオート・クレープに入れ、180℃で60時間結晶化を行った。

結晶化操作終了後ペレットを選別し、純水で洗浄後110℃で乾燥した。一部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にフェリエライトからなるバインダーレスゼオライトであった。

生成物の物性は、表-2に示した通りである。
比較例

300gの純水中に19.3gの硫酸アルミニウム(A₂O₃:15.4重量%)を溶解し、これに14.0gの濃硫酸(95重量%)を添加

次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液(NaCl70g、純水350g)に添加し、約30分間攪拌した後オート・クレープに振り込み、昇温し、自己圧において、182℃で40時間加熱維持した。

結晶化終了後固体生成物を透過分離し純水で洗浄した後、110℃で乾燥した。生成物の一部を分取し粉末X線回折を行ったところ、第1図に示したようなフェリエライト型のゼオライトであった。

これを550℃で3時間焼成した後50gを分取し、アルミノシリケートゲル362.3g及び水酸化ナトリウム2.8gと共に、ニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmのペレットに成型した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは、硫酸アルミニウム38.6g、95%硫酸32.0g及び純水389.5gの硫酸アルミニウム水溶液と水ガラス(3号水ガラス)476.2g、純

しA液とした。

一方、244.5gの水ガラス(SiO₂:28.6重量%、Na₂O:95重量%)に純水50g及びテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(10%溶液)を85.0g添加し、B液とした。

次に、A液及びB液を塩化ナトリウム水溶液(NaCl70g、純水350g)に添加し、約30分間攪拌した後オート・クレープに振り込み、昇温し、自己圧において、182℃で36時間加熱維持した。

結晶化終了後固体生成物を透過分離し純水で洗浄した後、110℃で乾燥した。生成物の一部を分取し粉末X線回折を行ったところ、第1図に示したようなフェリエライト型のゼオライトであった。

これを550℃で3時間焼成した後50gを分取し、アルミノシリケートゲル362.3g及び水酸化ナトリウム2.5gと共に、ニーダーで乾燥しながら成型可能な水分量になるまで混練し、押出成型機にて外径約1.5mmのペレットに成型

した。

ここで使用したアルミノシリケートゲルは、硫酸アルミニウム38.6g、95%硫酸32.0g及び純水389.6gの硫酸アルミニウム水溶液と水ガラス(3号水ガラス)476.2g、純水284.0gの水ガラス水溶液を、塩化ナトリウム27.3gを純水942.8g中に溶解した液に添加し、約30分間攪拌して調製し、透過し、約7gの純水で洗浄後十分水切りを行った。

このアルミノシリケートゲルの組成比は表-1に示した。

成型したペレットを約110℃で16時間乾燥した後、更に600℃で約3時間仮焼した後50gを分取し、純水690g、塩化ナトリウム25gと共にオート・クレープに入れ、180℃で60時間結晶化を行った。

結晶化操作終了後ペレットを選別し、純水で洗浄後110℃で乾燥した。一部を分取し、粉末X線回折分析を行ったところ、実質的にフェリエライトからなるバインダーレスゼオライトであった。

生成物の物性は、表-2に示した通りである。

顕微鏡写真の観察結果、比較的大きな結晶粒子によって構成されており、ペレットの強度は非常に弱かった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本実施例で合成したフェリエライト型のゼオライトの粉末X線回折図形である。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 曜

